

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-77448

(43)公開日 平成10年(1998)3月24日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 201/00	P D C		C 0 9 D 201/00	P D C
4/06	P D Q		4/06	P D Q
	P D S			P D S
133/02	P F W		133/02	P F W
133/04	P F X		133/04	P F X
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-231130

(22)出願日 平成8年(1996)8月30日

(71)出願人 395000038

ヘキストインダストリー株式会社
東京都港区赤坂8-10-16

(72)発明者 原田 隆正

東京都港区赤坂八丁目10番16号 ヘキスト
インダストリー株式会社内

(72)発明者 工藤 隆範

埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキスト
インダストリー株式会社先端材料技術研究所
内

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング組成物

(57)【要約】

【課題】 密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性、耐熱性、平滑性の優れたコーティング組成物を提供する。

【解決手段】 (a)ポリマー、および(b)溶剤を必須成分とするコーティング組成物において、アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物およびアルコキシジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリマー、および(b) 溶剤を必須成分とするコーティング組成物において、アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物およびアルコキシジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】 (c) 熱架橋剤、をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】 (a) ポリマー成分が、アルカリ水溶液に可溶または少なくとも膨潤するポリマーであって、

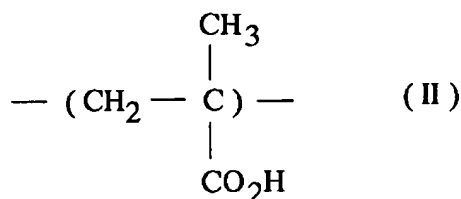
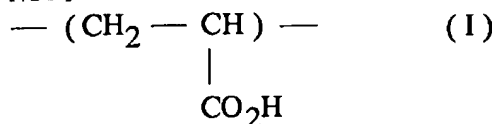
(d) 活性線照射重合開始剤、をさらに含むことを特徴とする請求項1または2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】 (e) 重合可能な不飽和結合を有する化合物、をさらに含むことを特徴とする請求項3に記載のコーティング組成物。

【請求項5】 該コーティング組成物の非溶媒成分含有量を基準として、該アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物およびアルコキシジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物の重量比率が、0.1～20重量%である請求項1～4のいずれかに記載のコーティング組成物。

【請求項6】 ポリマー成分(a)が、少なくとも下記一般式(I)または(II)

【化1】



で示されるセグメントを含む重合体である請求項1～5のいずれかに記載のコーティング組成物。

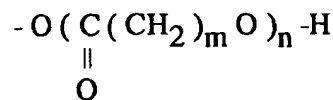
【請求項7】 ポリマー成分(a)が、少なくともアクリル酸および/またはメタクリル酸と、下記一般式(III)

【化2】



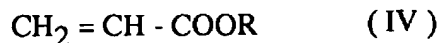
(式中、Rは、1～15個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基もしくは下記一般式

【化3】



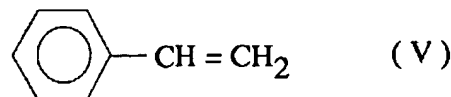
(式中、mは1～10の整数であり、nは1～5の整数である)で示される基を有する1～15個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)、下記一般式(IV)

【化4】



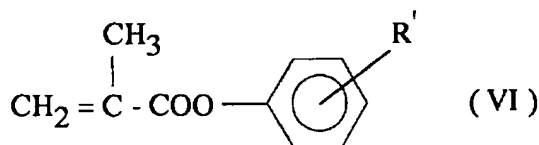
(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

【化5】



および下記一般式(VI)

【化6】



(式中、R'は、1～15個の炭素原子を有するアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する1～15個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項6に記載のコーティング粗製物。

【請求項8】 ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である請求項6または7に記載のコーティング粗製物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、保護膜形成に有用な平滑かつ透明な表面を得るコーティング組成物、特にガラスまたは透明材料上に形成されたカラーフィルターの保護膜用コーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器、パソコン等の電子機器へ液晶表示素子が盛んに応用されている。特に、カラー表示ディスプレイは視認性の良さ・豊富な情報量等により需要が急激に伸びている。一般に、カラー表示を得るためには、透明なガラス等の基板上に、例えばモザイク状あるいはストライプ状のカラーフィルターを染色法、印刷法、顔料分散法、電着法等で形成する。カラーフィルターは通常1ミクロン程度に製造されるが、表面には

サブミクロンの段差が生じる。カラーSTNにおいては、この段差は表示品質（色むら等）に影響を与え、表示にムラを生じないようにするには表面平坦度を0.1ミクロン以下に押さえる必要がある。通常、スムーズな表面を得るには熱硬化性のアクリル樹脂をカラーフィルター表面に塗布し、表面を平坦化していた。また、液晶表示素子だけに限らず、固体撮像素子においてもカラーフィルターの表面を保護し、後製造工程で処理される、例えば溶剤、酸、アルカリ溶液等の浸漬処理、または電極層をスパッタリングにより形成する際に発生する高温などの過酷な条件からカラーフィルターを保護する保護膜を設ける必要がある。

【0003】この保護膜は、平滑であり、かつ強靱であること、透明性に優れていること、長期にわたって変色、変質をしない耐熱性、耐薬品性に優れていることが要求される。このような要求を満たすものとして、エポキシ系共重合体を含む熱硬化性樹脂が用いられている。しかし、この保護膜は、ガラスおよびカラーフィルター上で密着性の優れた膜であることが必要であり、各種の密着性改善剤が使用されている。しかし、この種の密着性改善剤は溶液の保存安定性を著しく悪くすることがあり、密着性が良く保存安定性の良い信頼性の高い材料が望まれていた。

【0004】一方、MD（ミニディスク）、CD（コンパクトディスク）等のマスター基板について、その作製工程中、搬送作業上、表面を保護するための優れた保護膜が求められている。保護膜材料は、簡易に塗布でき、マスター基板の表面を機械的かつ化学的に（防水、酸素遮断）に保護し、さらに容易に剥離できることが必要である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の従来の保護膜が抱えている諸問題、例えば感光性保護膜の活性線照射後における現像時間の許容範囲が不十分なために現像工程でのバラツキが生じたり、また保護膜にとって特に重要な特性である平坦性および基板やカラーフィルターとの密着性についても、従来の保護膜は、十分満足 of いく特性が得られていなかった。本発明は、かかる問題点を解決するためのもので、安価で高信頼性および平坦性、密着性の高い材料を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】これらの課題を解決するために、本発明は、次のような組成を有する混合物を用いることにより、耐熱性、耐薬品性、透明性、平坦性、密着性等に優れた保護膜を提供することができた。すなわち、本発明によると（a）ポリマー、および（b）溶剤を必須成分とするコーティング組成物において、アルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシアルミニウム化合物およびアルコキシジルコニウム

化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を含むコーティング組成物が提供される。

【0007】また、該コーティング組成物が（c）熱架橋剤をさらに含む熱硬化性コーティング組成物も提供される。また、該コーティング組成物のうち（a）ポリマーがアルカリ水溶液に可溶または少なくとも膨潤するポリマーであって、かつさらに（d）活性線照射重合開始剤を含む感光性コーティング組成物も提供される。該感光性コーティング組成物は、さらに（e）重合可能な不飽和結合を有する化合物を含むことが好ましい。

【0008】本発明で使用されるアルコキシシラン化合物、アルコキシチタン化合物、アルコキシジルコニウム化合物およびアルコキシアルミニウム化合物として、例えばアセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレート、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノ-アセチルアセトナートビス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムジ-sec-ブトキシドモノエチルアセトアセテート等、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシ・エトキシ）シラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリエチルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルバイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリロキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、トリス（ジオクチルバイロホスフェート）エチルチタネート、ジルコニウム-n-ブチレート、ジルコニウム-n-ブチレート、テトラ-n-ブトキシジルコニウム等が挙げられる。

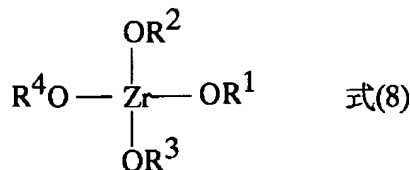
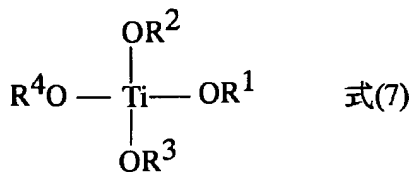
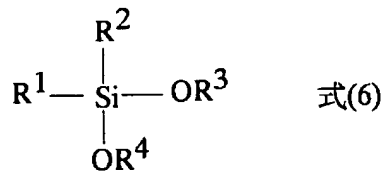
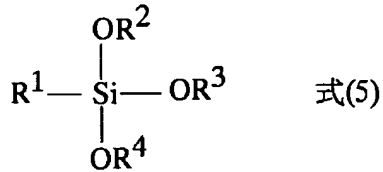
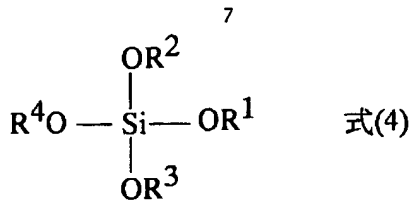
【0009】下記一般式（1）～（8）

【0010】

【化7】



【0011】
【化8】



【0012】(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一であるかまたは相異し、ビニル基、アミノ基、アミノアルキル基、ケト基、メルカプト基により置換されていてもよい炭素数1～30の直鎖または分岐のアルキル基、アシル基またはアミノアルキル基である)で表される化合物が好ましく用いられる。特に好ましくは、上記一般式(1)～(8)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が、同一であるかまたは相異し、アミノ基、アミノアルキル基、メルカプト基により置換されていてもよい炭素数1～30の直鎖または分岐のアルキル基、アシル基またはアミノアルキル基である化合物である。

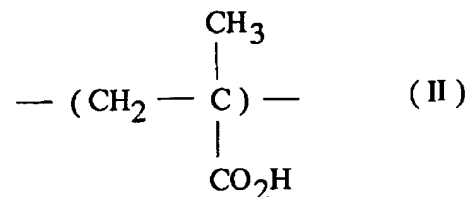
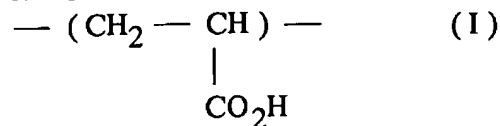
【0013】密着性の点でアルコキシシラン化合物が特に好ましい。選ばれる化合物の添加量は、非溶媒成分に対して0.1～20重量%、好ましくは0.2～10重量%である。(a)のポリマーとしては、ノボラック樹

脂、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルヒドロキシベンゾエート、カルボキシル基含有(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルの共重合体、さらにこれらの重合体に重合可能な不飽和結合を導入したものなど、アルカリ水溶液に可溶もしくは少なくとも膨潤するポリマーや、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂が挙げられる。特にエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポクロロヒドリン樹脂等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0014】本発明の密着改善剤との相溶性が良く、密着性が向上するので、ポリマー成分(a)が、少なくとも下記一般式(I)または(II)

【0015】

【化9】



【0016】で示されるセグメントを含む重合体であることが好ましい。特に、ポリマー成分(a)が、少なくともアクリル酸および/またはメタクリル酸と、下記一般式(III)

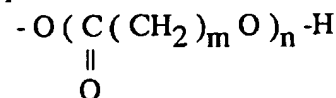
【0017】

【化10】



【0018】(式中、Rは、1～15個、好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基もしくは下記一般式【0019】

【化11】



【0020】(式中、mは1～10の整数であり、nは1～5の整数である)で示される基を有する1～15

個、好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)、下記一般式(IV)

【0021】

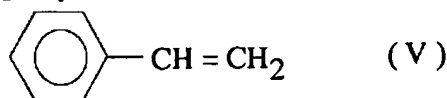
【化12】



【0022】(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

【0023】

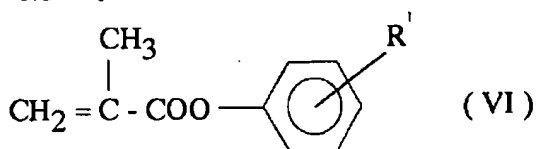
【化13】



【0024】および下記一般式(VI)

【0025】

【化14】



【0029】(式中、R¹は、水素原子もしくはメチル基を意味し、p、qは重合度を意味し、nは1～5の整数を意味する)、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体等が挙げられる。(b)溶剤としては、エチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)、エチルラクテート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテル等が用いられ、単独あるいは混合溶剤いずれの形で用いてもよい。なお、本発明の混合物には、さらに安定剤、可塑剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0030】(c)の熱架橋剤としては、ブロック化イソシアネートあるいはアルコキシ、アシロキシのような同種または異種の少なくとも二つの残基を有する化合物、例えばビスー、トリスーまたはテトラー(ヒドロキシメチル)置換芳香族化合物または複素環式芳香族化合物、ビスー、トリスーまたはテトラー(アセトキシメチル)置換芳香族化合物または複素環式芳香族化合物、N-ヒドロキシメチル基を有するメラミン、N-アルコキシメ

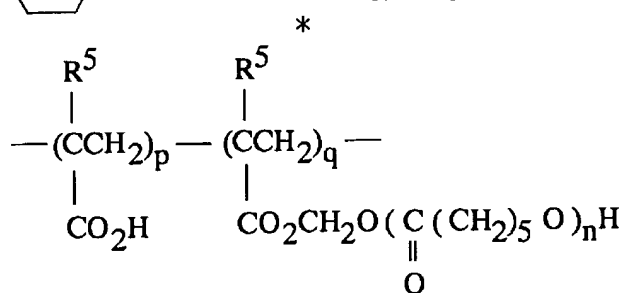
*【0026】(式中、R¹は、1～15個、好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する1～15個、好ましくは1～10個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることが好ましい。

【0027】殊に、ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物であることが好ましい。また、さらに好ましくは、例えば(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、例えばポリ(メタクリル酸-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-co-アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-co-アクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸-co-メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸-co-アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸-co-ベンジルメタクリレート)、ポリ(メタクリル酸-co-ヒドロキシメチルメタクリレート)、等

(メタ)アクリル酸-ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、例えば下記一般式

【0028】

【化15】



チル基を有するメラミンまたはN-アシロキシメチル基を有するメラミンや、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ基を含む化合物、ポリビニルブチラール等のアセタール樹脂が用いられる。これらは単独で用いてもよい、二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0031】ブロック化イソシアネートとして、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート等を種々のブロック剤、例えばエタノール、ブタノール、マロン酸ジメチル、イミダゾール、ε-カプロラクタム、メチルセルソルブ、エチレングリコール等でブロック化したものが用いられる。また、ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネートの代わりにベンゾイルベルオキシド、バラクロロベンゾイルベルオキシド、アセチルベルオキシド、ラウロイルベルオキシド等のベルオキシドも用いられる。

【0032】(d)の活性線照射重合開始剤としては、

アジド化合物、ハロメチルオキサゾール系化合物、ハロメチル-s- トリアジン化合物、オニウム塩、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、キサントン類、アセトフェノン誘導体等種々のものが使用できる。アジド化合物の具体例としては、次のものが挙げられる。

【0033】4,4'-ジアジドスチルベン、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N-プロピルヒドロキシアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸-N,N-ジエチルアミド、4,4'-ジアジドスチルベン-2,2'-ジスルホン酸ナトリウム塩等のアジドスチルベン類およびその誘導体；2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-シクロヘキサノン、2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジ-(p-アジドベンザル)-4-tert-アミルシクロヘキサノン、2,6-ジ-(p-アジドシンナミリデン)-4-tert-アミノシクロヘキサノン等のアジドベンザルシクロヘキサノン類およびその誘導体；アジドシンナミリデンシクロヘキサノン類及びその誘導体；p-アジドベンザルアセトフェノン、p-アジドベンザルアセトン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)アセトン-2'-スルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-アセトン-2,2'-ジスルホン酸-N,N-ジエチレンオキシエチルアミド等のアジドベンザルケトン類およびその誘導体等。

【0034】また、ポリマー鎖にアジド基を導入したものをを用いることもできる。ハロメチルオキサゾール系化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

【0035】また、ハロメチル-s- トリアジン化合物としては、特にトリハロメチル-s- トリアジン化合物、例えば2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル)-1,3-ブタジエニル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-フェニルスチリル)-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-s- トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-フェニル-s- トリアジン、2-[2'-(5'-メチルフリル)エチリデン]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s- トリアジン、2(2'-フリルエチリデン)-4,6-(トリクロロメチル)-s- トリアジン、5,7-ビス(トリプロモメチル)-s- トリアゾロ[1,5-a]ピリミジン等が挙げられる。

【0036】これらは、単独で用いてもよいし、複数組み合わせで用いてもよい。また、ベンゾインエーテル類

としては、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。ベンゾフェノン類としては、例えばアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、ミヒラーズケトン、 α -ベンゾイルメチルベンゾエート等が挙げられる。キサントン類としては、例えばキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-アルキルチオキサントン、2,4-ジアアルキルチオキサントン等が挙げられる。

【0037】アセトフェノン誘導体としては、例えばアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン等が挙げられる。オニウム塩としては、種々のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩が挙げられ、具体例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、 α -ナフチルメチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート（またはヘキサフルオロアンチモネート）、ジフェニル- ϵ -ブチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルメトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ- ϵ -ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート（またはヘキサフルオロアンチモネート、またはテトラフルオロボレート）、メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、アミノフェニルベンゼンジアゾニウムテトラフルオロボレート、ビレンジアゾニウムテトラフルオロボレート等が挙げられる。

【0038】これらは単独で用いてもよいし、複数組み合わせで用いてもよい。また、感度向上のために増感剤を組み合わせで用いてもよい。増感剤としては、2-ニトロフルオレン、2,4,7-トリニトロフルオレノン、ベンズアンスロン、ピクラミド、1,2-ベンズアンスラキノン、11-クロロ-6-ヒドロキシベンズアンスロン、フェナンスランキノン、4-(4-ブトキシフェニル)-2,6-ジフェニルチオビリリウムパーケレート等が例示される。

【0039】(e)の重合可能な不飽和結合を有する化合物としては、種々のビニルモノマー、ビニルオリゴマーを例示できる。具体的には、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー等が挙げられ、エチレングリコールやトリメチロールプロパノールのような多価アルコールとアクリル酸およびメタクリル酸とのエステル、ポリビニルアルコールのようなアルコール性水酸基をもつポリマーやオリゴマーとの上記エステルも含まれる。また、アクリレートメラミン、メタクリレートメラミン、ウレタンメタクリレート、ウレタンアクリレート等も本発明に含まれる。より具体的には、2-ヒドロキシエチ

ルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールエタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0040】これらは単独で用いてもよいし、二種以上組み合わせて用いてもよい。本発明のコーティング組成物、特にカラーフィルター保護膜用コーティング組成物には、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤添加によって、より良好な表面の平坦性が得られる。このレベリング剤としては、例えばシラン系レベリング剤として、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン系のBYK300、BYK301、BYK306、BYK307、BYK335、BYK330、BYK331、BYK341、BYK344、BYK346、BYK302、BYK164等、ポリエーテル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK320、BYK325、BYK077、ポリエステル変性ジメチルアルキルポリシロキサン系のBYK370、ポリエステル変性メチルアルキルポリシロキサン系のBYK322、BYK075が挙げられる（全てビーワイケイ・シュミー（BYK・CHEMIE）社製）。

【0041】また、フッ素系レベリング剤としては、フルオロアルキルカルボン酸、*N*-パーフルオロオクタンスルホンイルグルタミン酸ジナトリウム、3-[ω -フルオロアルキルオキシ]-1-アルキルスルホン酸ナトリウム、パーフルオロカルボン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、パーフルオロアルキルスルホンアミドプロピトリメチルアンモニウム塩、モノパーフルオロアルキルエチルリン酸エステル等が挙げられる。

【0042】本発明のコーティング組成物をMD、CD等のマスター基板用保護膜に用いる場合、熱架橋剤、重合開始剤等を含まなくてもよい。組成物をマスター基板上にスピンコート、スプレーコート等の適当な方法で、0.5~20 μ mの厚さに塗布し、約60℃で1~10分間乾燥することにより保護膜が形成される。作業後、保護膜を剥離するには、例えばNMP、 γ -ブチロラクトン、アセトン、イソプロピルアミン（IPA）、エチルアルコール、ブチルアルコール、メチルアルコール、ジメチルアセトン等の幅広い有機溶剤を用いて行われ、除去を促進するためには超音波槽等の手段をさらに用いることもできる。この保護膜は、200℃程度の耐熱性があり、機械的強度もある。また、簡易に塗布、剥離可能である。

【0043】本発明の熱硬化性コーティング組成物および感光性コーティング組成物は、主にカラーフィルター保護膜として用いられる。本発明の組成物を基材に、例えばカラーフィルターを形成したガラス基板上に適用す

る方法としては、スプレー、流し塗り、ロール塗布、スピンコート、ディップ塗布により、例えば0.5~10 μ mの厚さに塗布することができる。次いで、溶剤を蒸発により除去し、パターン形成用材料を基板上に残す。溶剤の除去は、所望により加熱もしくは減圧により促進することができる。加熱温度は、上記形成用材料および基材の劣化が起こらないことが重要であり、例えば150℃まで加熱することができる。感光性樹脂の場合、次いでその層にパターンを映すように活性線を照射する。次いで、その層を現像液で処理し、照射された部分が不溶化され、未照射部分を溶解して保護膜パターンを出現させる。また、照射、加熱後に現像してもよい。この加熱により、例えば感度をさらに向上させることができる。加熱温度としては、パターンの形状、基板の劣化等が起こらないことが望ましく、例えば200℃以下で行うことができる。上記照射に用いる光源としては、例えば190~450nm、好ましくは200~400nm領域のUV照射が挙げられ、また電子線あるいはX線照射も用いられる。パターン端部の傾斜をなだらかにするために、通常数マイクロメートルのUV照射時に、層表面とマスクとの距離をにおいて活性線照射してもよい。上記層表面とマスク間の距離は、所望する形状によって異なるが、一般に0.2~200 μ mである。また、ステッパー、ミラープロジェクション等の活性線照射装置を用いて、パターンの結像位置を層の上下に調節してパターン端部の傾斜をなだらかにすることも可能である。

【0044】現像により得たパターンをさらに加熱あるいは、活性線照射等により硬化させ、耐クラック性、耐溶剤性等を向上させることが好ましい。前記において現像液としては、例えばアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メタケイ酸塩、水酸化物、リン酸水素塩、アンモニア等を使用する。なお、金属イオンを含まない現像剤として、例えばUSP4,729,941号、EP-A62,733号明細書等に記載の公知のものを使用することができる。また、現像液に界面活性剤、洗浄剤、有機溶剤等を添加してもよい。上記目的で現像液に添加するものとしては、例えばノニオン系活性剤、イオン系活性剤、アルコール、カルボン酸、アミンおよびそれらの誘導体が挙げられ、具体的には、ポリアルキレングリコールおよびそのエステル、ポリオキシアルキレン、多価アルコールエステルアルキレンオキシド付加物、アルコールアルキレンオキシド付加物、アルキルフェノールアルキレンオキシド付加物、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸塩、アルキルアミドアルキレンオキシド付加物、アルキルアミン等が挙げられる。これらは単独で添加してもよいし、二種以上組み合わせて添加してもよい。なお、この場合の添加量は、好ましくは現像液に対して0.1~0.3重量%である。

【0045】熱硬化性樹脂の場合は、同様に塗布後、保

護膜パターンに不要部分を払拭法により除去する。払拭法として、市販の機械を用いて布またはブラシによりコーティング層の不要部分を拭き取る方法がある。100℃前後で溶剤乾燥後、190℃～250℃においてホットプレート上で10分から20分間熱処理し、耐熱性、耐薬品性の優れた保護膜を得ることができる。感光性樹脂の場合も、現像後190℃から250℃においてホットプレート上で10分から20分間熱処理することにより、耐熱性、耐薬品性の優れた保護膜を得ることができる。

【0046】本発明に従ってアルコキシド化合物を添加することにより、感光性樹脂保護膜ないし熱硬化性樹脂保護膜では、現像時間の許容範囲が広がり、また密着性*

*が向上したが、これらはすべて基板と保護膜との密着性で説明がつくと考えられる。すなわち現像時間の許容範囲が狭いのは、基板との接着が弱く現像中に現像液が基板と保護膜またはカラーフィルターと保護膜の間に入り込み、剥離を起こすためと推定される。本発明に従って化合物を添加することにより、基板またはカラーフィルターとの界面の接着性が改善され、現像時間の許容範囲および密着性が改善されと考えられる。

【0047】

10 【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

【0048】

【表1】

略称	構造式
化合物I	$\begin{array}{c} \text{OCH(CH}_3)_2 \\ \\ \text{Al} \\ \\ \text{OCH(CH}_3)_2 \\ \\ \text{OCH(CH}_3)_2 \end{array}$
化合物II	$\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{Si(OCH}_3)_3$
化合物III	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3\text{CHO})_2\text{-Ti-} \left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \right)_2 \end{array}$
化合物IV	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン
化合物V	$\text{H}_2\text{N(CH}_2)_3\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_3$
化合物VI	$\text{Zr(O-n-C}_4\text{H}_9)_4$
化合物VII	$(\text{CH}_3\text{CHO})\text{-Ti-} \left(\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \right)_3$

【0049】実施例1

※た：

感光性コーティング組成物として下記の資料を作成し ※

ポリマーI（メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体のグリシジルメタクリ

レート付加物：酸価80、分子量20000、二重結合当量500）：91g

17	2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-スチリル-5-トリアジン	18	: 5 g
	ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート(コロネート2507(日本ポリウレタン社製))		: 3 g
	化合物I		: 1 g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0050】上記組成物をそれぞれ1.2μmのカラーフィルターを形成した基板上に膜厚1.5μmにスピンコートし、次いでホットプレート上で100℃で1分間乾燥させた。該感光性コーティング層を所定のマスクを介して高圧水銀灯で約100μmのPROXIMITY露光を行った。次いで、パターン活性線照射した感光性コーティング層を、0.05N水酸化カリウムで現像してパターンを得た。その後、230℃のホットプレート上で10分間熱硬化した。これによって密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。図1に、本実施例による保護膜の透過率曲線を示す。

実施例2

実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物IIを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例3

実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物IIIを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例4

ポリマーI	: 92 g
ビスフェノールA型エピクロロヒドリン	: 5 g
ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート(コロネート2507(日本ポリウレタン社製))	: 2 g
化合物I	: 1 g

上記組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。

【0051】上記組成物をそれぞれ1.2μmのカラーフィルターを形成した基板上に膜厚1.5μmにスピンコートし、払拭法により保護膜パターンのコーティング層を形成した。次いでホットプレート上で100℃で1※

ポリマーI	: 92 g
ビスフェノールA型エピクロロヒドリン	: 5 g
ブロック化ヘキサメチレンジイソシアネート(コロネート2507(日本ポリウ	

* 実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物IVを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例5

実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物Vを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例6

実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物VIを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例7

実施例1の組成物において、化合物Iの代わりに化合物VIIを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400μm以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例8

熱硬化性コーティング組成物として下記の資料を作成した:

* 分間乾燥させた。その後230℃のホットプレート上で15分間硬化した。これによって、密着性、耐摩耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、また400μm以上の可視光において透明性の良い保護膜が得られた。

実施例9

熱硬化性コーティング組成物として下記の資料を作成した:

19

レタン社製)

化合物II

上記実施例8と同様にして、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400 μ m以上の可視光において透明性の良いエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例10

実施例1で示された感光性コーティング組成物中に、0.25gのBYK164(レベリング剤)を混合し、組成物を調製した。

【0052】上記組成物を、実施例1と同様にして、PROXIMITY露光、現像を行った。表面平坦性は、 $\pm 0.1\mu$ mから $\pm 0.05\mu$ mに改善され、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れたエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例11

実施例8の熱硬化性コーティング組成物中に0.25gのレベリング剤BYK164を加え、組成物を調製した。上記組成物を、実施例11と同様にして、成膜した。これにより、表面平坦性は $\pm 0.1\mu$ mから $\pm 0.05\mu$ mに改善され、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れたエッジの緩やかなパターンが得られた。

実施例12

実施例1の組成物において、ポリマーIの代わりにそれぞれ以下のポリマーを用いた以外は、実施例1と同様にして感光性コーティング組成物を調製し、PROXIMITY露光、現像を行った。それぞれ密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400 μ m以上の可視光において透明性の良い、エッジの緩やかなパターンが得られた。

ポリマー

1. ポリ(メタクリル酸) $_{0.2}$ -c-o-(ベンジルメタクリレート) $_{0.7}$;

分子量: 約30,000

2. ポリ(メタクリル酸) $_{0.3}$ -c-o-(メチルメタクリレート) $_{0.7}$;

分子量: 約25,000

3. ポリ(スチレン) $_{0.8}$ -c-o-(メタクリル酸)

 $_{0.2}$

分子量: 約15,000

4. ポリ(メタクリル酸) $_{0.2}$ -c-o-(ブチルメタクリレート) $_{0.8}$;

分子量: 約45,000

実施例13

実施例8の組成物において、ポリマーIの代わりにそれ

20

: 2g

: 1g

ぞれ以下のポリマーを用いた以外は、実施例1と同様にして熱硬化性コーティング組成物を調製し、保護膜を得た。それぞれ密着性、耐汚染性、耐薬品性の優れた、400 μ m以上の可視光に置いて透明性の良い、エッジの緩やかなパターンが得られた。

1. ポリ(メタクリル酸) $_{0.2}$ -c-o-(ベンジルメタクリレート) $_{0.7}$;

10 分子量: 約30,000

2. ポリ(メタクリル酸) $_{0.3}$ -c-o-(メチルメタクリレート) $_{0.7}$;

分子量: 約25,000

3. ポリ(スチレン) $_{0.8}$ -c-o-(メタクリル酸)

 $_{0.2}$

分子量: 約15,000

4. ポリ(メタクリル酸) $_{0.2}$ -c-o-(ブチルメタクリレート) $_{0.8}$;

分子量: 約45,000

20 実施例14

ポリマーI: 99g

化合物IV: 1g

からなる組成物に対して溶剤としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを加え、上記非溶剤成分が20重量%含有される組成物を調製した。該組成物を、スプレー法によりMDマスター基板に10 μ m前後に塗布し、60 $^{\circ}$ Cで乾燥し、保護膜を形成した。その後、保護膜付MDマスター基板表面を搬送環境下に曝した。アセトンに浸漬し、約15分で膜を除去した。また、膜の除去を促進するために、超音波槽中で、アセトンに浸漬したところ約1分で膜が除去できた。上記保護膜は、機械的ダメージに対して十分な強度を示し、また、密着性が高くかつアセトン等の有機溶媒で容易に除去でき、作業上好適であった。

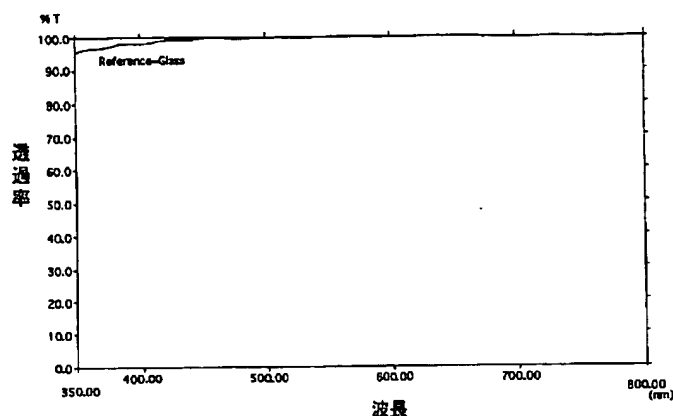
【0053】本発明の感光性コーティング組成物およびその層形成工程は、前記構成とすることにより、密着性、耐磨耗性、耐汚染性、耐薬品性、耐熱性、平滑性の優れた保護膜として用いることができ、工業上の利用価値は極めて大きい。また、従来困難と考えられていた端部の緩やかなエッジが実現でき、導電性膜の断線等の問題が生じなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の感光性コーティング組成物の透過率曲線である。

40

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成8年9月6日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

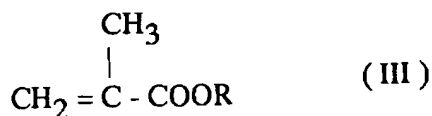
【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

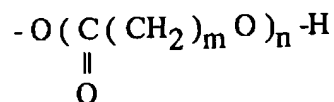
【請求項7】 ポリマー成分(a)が、少なくともアクリル酸および／またはメタクリル酸と、下記一般式(II)

【化1】



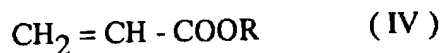
(式中、Rは、1～15個の炭素原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基もしくは下記一般式

【化2】



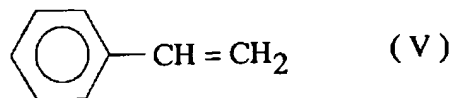
(式中、mは1～10の整数であり、nは1～5の整数である)で示される基を有する1～15個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)、下記一般式(IV)

【化3】



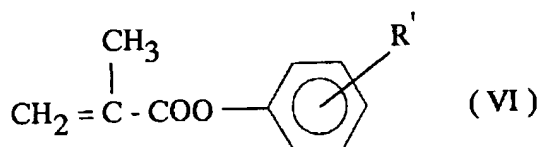
(式中、Rは、前記と同じ基を意味する)、下記一般式(V)

【化4】



および下記一般式(VI)

【化5】



(式中、R'は、1～15個の炭素原子を有するアルキル基、芳香族炭化水素基、水酸基を有する1～15個の炭素原子を有するアルキル基または水酸基を有する芳香族炭化水素基を示す)で示される少なくとも1種のモノマーとの共重合体であることを特徴とする請求項6に記載のコーティング組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項8】 ポリマー成分(a)が、分子構造中重合可能な不飽和結合を有する化合物との反応生成物である

請求項6または7に記載のコーティング組成物。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 201/02			C 0 9 D 201/02	
201/08	P D F		201/08	P D F
// C 0 8 F 290/06	M R S		C 0 8 F 290/06	M R S

(72)発明者 山口 英将
埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ
ンダストリー株式会社先端材料技術研究所
内

(72)発明者 野崎 優子
埼玉県川越市南台1-3-2 ヘキストイ
ンダ ストリー株式会社先端材料技術研究
所内